بهینه‌سازی فرآیند استخراج منیزیم از دولومیت کلسینه شده به روش احیای سیلیکوترمیک تحت خلأ *

غلامرضا خیاطی[۱]   ابوالقاسم عطایی[۲]   سعید حشمتی منش[۳]   سعید شیبانی[٤]

چکیده

در این تحقیق فلز منیزیم برای اولین بار در کشور به روش احیای سیلیکوترمیک تحت خلأ از دولومیت تکلیس شده (دولومی) استخراج شده است. در این روش، مواد اولیه بعد از مخلوط شدن به صورت بریکت تبدیل شده و سیلیسیم موجود در فروسیلیس باعث احیای دولومی می‌شود. محصول واکنش احیا، منیزیم فلزی است که به صورت فاز گازی در کندانسور جمع‌آوری می‌گردد. به منظور بهینه‌سازی فرآیند تولید و مدل‌سازی تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند دما، زمان، دانسیتهٔ بریکت‌ها و میزان فروسیلیس مورد استفاده در ساخت بریکت‌ها بر راندمان احیا و راندمان سیلیسیم، از روش طراحی آزمایش‌ها استفاده شده است. داده‌های ورودی در این روش، مقادیر تجربی به‌دست آمده از فرآیندهای احیا متفاوت بوده که شرایط پارامترهای عملیاتی در آنها با استفاده از طراحی آزمایش‌ها مشخص شده است. به منظور بررسی صحت مدل استفاده شده، مقادیر محاسبه شده توسط مدل با نتایج عملی به دست آمده در احیا با پارامترهای عملیاتی متفاوت مقایسه و شرایط بهینه تولید منیزیم تعیین شده است.

واژه‌های کلیدی طراحی آزمایش‌ها، احیای سیلیکوترمی، راندمان احیا، راندمان سیلیسیم.

Optimizing Vacuum Silicothermic Reduction of Calcined Dolomite

Gh. Khayyati   A. Ataie   S.Heshmati Manesh   S. Sheibani

Abstract

In production of magnesium by vacuum silicothermic reduction of calcined dolomite, Pidgeon process, experimental parameters such as temperature, time, density of briquettes and the ratio of stoichiometric requirement of silicon can be employed to control reduction efficiency and silicon efficiency. To model the effects of these parameters on reduction process, a basic statistical approach was utilized. Experimental data are inputs to the model. What about response of The model was compared with actual reduction data, in which temperature, time, density of briquettes and the ratio of stoichiometric requirement for reduction, were varied. A statistical "design of experiments" approach was undertaken in process experimentation and the optimium conditions of Pidgeon process were determined.

Key Words Experimental Design, Pidgeon Process, Reduction Efficiency, Silicon Efficiency.

---

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۷/٦/۳۱ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۸/۷/۲٦ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکترای مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

(۲) استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

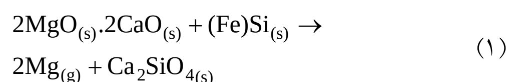
(۳) استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

(۴) دانشجوی دکترای مهندسی مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

مقدمه

منیزیم از لحاظ فراوانی عناصر موجود در پوستهٔ زمین در رتبه هشتم قرار دارد. منابع و مواد اولیه‌ای که منیزیم از آنها استخراج می‌شود شامل آب دریا، کارنالیت(Carnallite)، دولومیت(Dolomite)، سرپنتین(Serpentine) و منیزیت(Magnesite) است. تولید صنعتی منیزیم به دو روش الکترولیز کلرید منیزیم تهیه شده از مواد اولیه و احیا سیلیکوترمی دولومیت تکلیس شده تحت خلأ فرآیند پیجن (Pidgeon Process) انجام می‌شود[1]. تقاضا برای مصرف منیزیم و آلیاژهای آن به خاطر داشتن مزایایی همچون چگالی کم، استحکام بالا، قابلیت شکل‌پذیری خوب و اینکه در مقایسه با مواد پلیمری دارای خواص مکانیکی بهتر، مقاومت به خستگی بالاتر، و هدایت الکتریکی و حرارتی بهتری هستند، در دهه اخیر به طور پیوسته افزایش یافته است. البته افزایش میزان تقاضا در صنایع خودروسازی و ساخت کالاهای الکتریکی از شدت بیشتری برخوردار بوده است [2]. همچنین طبق پیش‌بینی‌های صورت گرفته، به دلیل محدودیت‌های زیست محیطی اعمال شده به واحدهای تولید کننده منیزیم به روش الکترولیز، بیشترین منیزیم جهان در سال‌های آینده با این فرآیند تولید خواهد شد [3].

در فرآیند پیجن از دولومیت تکلیس شده (دولومیDoloma) به عنوان ماده حاوی منیزیم و از فروسیلیس به عنوان عامل احیا کننده استفاده می‌شود. مواد اولیه پس از خردایش با یکدیگر مخلوط شده و به صورت بریکت برای احیا به لوله‌ای از جنس فولاد دیرگداز (ریتورت) منتقل می‌شوند. ریتورت مجهز به کندانسور بوده و به‌گونه‌ای طراحی شده است که امکان ایجاد خلأ در آن وجود دارد. واکنش کلی احیا به صورت زیر بیان می‌شود [4]:



$$2MgO_{(s)}.2CaO_{(s)} + (Fe)Si_{(s)} \rightarrow 2Mg_{(g)} + Ca_2SiO_{4(s)} \quad (۱)$$

منیزیم تولید شده به صورت فاز گازی بوده و در کندانسور جمع‌آوری می‌گردد. به منظور افزایش نرخ واکنش احیا از فلورید کلسیم در ساخت بریکت‌ها استفاده می‌شود. با توجه به اینکه هدف از این تحقیق، تعیین شرایط بهینه تولید منیزیم بوده است از این رو، لحاظ کردن مسائل اقتصادی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در واحدهای تولیدی که به روش پیجن کار می‌کنند، هزینه‌های مصرفی مربوط به تأمین و خردایش فروسیلیس مورد نیاز برای احیای دولومی بعد از هزینه‌های مرتبط با تولید ریتورت احیا، بیشترین مقدار را دارند. بر این اساس، افزون بر راندمان احیا که در حقیقت بیانگر میزان توانمندی فرآیند تولید در استخراج منیزیم از دولومی می‌باشد، پارامتر دیگری تحت عنوان راندمان سیلیسیم نیز معرفی شده است که در حقیقت میزان شرکت سیلیسیم در فرآیند احیا را نشان می‌دهد. راندمان احیا و راندمان سیلیسیم به صورت زیر تعریف می‌شوند [5].

$$\text{راندمان احیا } (\%) = \frac{Mg_{collected}}{Mg_{in\ briquettes}} \times 100 \quad (۲)$$

که در آن $Mg_{collected}$ برابر حاصل‌ضرب خلوص در وزن منیزیم جمع شده در کندانسور $Mg_{in\ briquettes}$ برابر مقدار منیزیم موجود در بریکت‌های ورودی به مرحله احیا به‌صورت MgO است [6].

$$\text{راندمان سیلیسیم} (\%) = \frac{Mg_{collected}}{Mg_{equiv.of\ Si\ present}} \times 100 \quad (۳)$$

که $Mg_{equiv\ of\ Si\ present}$ مقدار منیزیم معادل سیلیسیم موجود در بریکت‌های ورودی است که از رابطه (۱) تعیین می‌شود.

در تولید منیزیم با فرآیند پیجن افزایش دمای عملیاتی باعث کاهش زمان احیا می‌شود. با بررسی فرآیند احیا مشخص می‌گردد که حداکثر دمای عملیاتی تابعی از جنس ریتورت بوده و تنها گزینه ممکن در

این حالت تغییر جنس ریتورت است. انجام چنین تغییری مستلزم سرمایه‌گذاری قابل ملاحظه و استفاده از تجهیزات جدید است (به عنوان مثال استفاده از مواد جدید مانند سوپرآلیاژ برای ساخت ریتورت، تجهیزات مربوط به ریخته‌گری و جوشکاری و موارد مشابه). بنابراین تعیین حداکثر دمای عملیاتی قبل از هرگونه تغییر، بسیار مهم است. علاوه بر دما، افزایش زمان، دانسیته بریکت‌ها و نسبت استوکیومتری سیلیس مورد استفاده در ساخت بریکت‌ها نیز باعث افزایش راندمان تولید می‌شوند. نکته حائز اهمیت در این بین عدم مشخص بودن درجه تأثیرگذاری هر یک از این پارامترها بر فرآیند احیا است.

باید دانست که، علی‌رغم وجود معادن غنی دولومیت در ایران، منیزیم مورد نیاز در صنایع از خارج وارد می شود و تا کنون مطالعات سیستماتیکی در خصوص امکان تهیه منیزیم از دولومیت انجام نشده است. در این تحقیق از روش استفاده شده در طراحی آزمایش‌ها برای مدل‌سازی تأثیر پارامترهای عملیاتی و برهم‌کنش آن‌ها به عنوان متغیرهای مستقل بر کمیت‌های راندمان احیا و راندمان سیلیسیم به عنوان متغیرهای وابسته استفاده شده است. ورودی این مدل، داده‌های تجربی به‌دست آمده از فرآیند احیا تحت شرایط متفاوتی است که شرایط پارامترهای عملیاتی در آنها با استفاده از طراحی آزمایش‌ها مشخص شده است. به منظور تأیید اعتبار مدل استفاده شده که در حقیقت همان راندمان احیا و راندمان سیلیسیم هستند، مقادیر محاسبه شده توسط آن با نتایج تجربی مقایسه شده است.

روش آزمایش‌ها

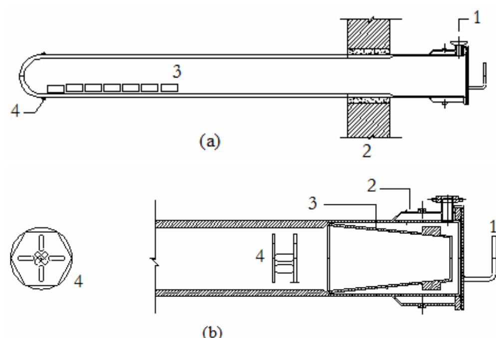
مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل دولومی (محصول شرکت نسوز آذر اصفهان) و فروسیلیس (محصول شرکت فروسیلیس ایران) است که ترکیب شیمیایی آنها در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی دولومی و فروسیلیس

ترکیب شیمیایی	فروسیلیس %	ترکیب شیمیایی	دولومی %
Si	۷۶/۷۰	CaO	۵۹/۰۰
Fe	۲۰/۵۰	MgO	۳۵/۲۰
Ca	۱/۰۶	S	۰/۱۵
Al	۰/۹۱	Cl	۰/۰۷
S	۰/۳۱	H_2O	۵/۴۷
Ba	۰/۲۵	Fe_2O_3	۰/۰۵
Ti	۰/۱۰	Al_2O_3	۰/۰۳
P	۰/۰۹	La&Lu	۰/۰۲
La&Lu	۰/۰۸	MnO	۰/۰۱

این مواد پس از خردایش درون آسیاب گلوله‌ای با همدیگر مخلوط می‌شوند. در این مرحله فلورید کلسیم به میزان ۳/۵ درصد وزنی به عنوان کاتالیست به مواد اولیه اضافه می‌شود. از مخلوط پودری به دست آمده با استفاده از دستگاه پرس بریکت‌های استوانه‌ای با قطر تقریبی ۱ سانتی متر و ارتفاع ۲ سانتی متر ساخته شد، این بریکت‌ها وارد مرحله احیا می‌شوند.

آزمایش‌های احیا در کوره تیوبی مجهز به ریتورت، کندانسور و پمپ خلأ انجام شده است. شکل (۱) شماتیک ریتورت ساخته شده برای انجام آزمایش‌های احیا را نشان می‌دهد.



شکل ۱ a) نمای کلی ریتورت مورد استفاده؛ ۱- خروجی متصل به پمپ خلأ، ۲- جداره کوره تیوبی، ۳- محل قرار گرفتن بریکت‌ها ٤- محل قرار گرفتن انتهای ریتورت درون کوره تیوبی. b) نمای ابتدای ریتورت با جزئیات؛ ۱- دسته، ۲- آبگرد، ۳- کندانسور، ٤- محافظ حرارتی.

خلأ عملیاتی و وزن بریکت‌های احیـا شـده در کلیه آزمایش‌ها ثابت و به ترتیب برابـر بـا ۰/۱mbar و ۲٤۰gr (حداکثر ظرفیت ریتورت طراحـی شـده) بـوده است [۷]. برای تعیین خلوص منیزیم کندانس شـده از آنالیز شیمی تر استفاده شده است. روش‌هـای متنـوعی برای ارزیابی فرآیندهای متأثر از چند عامل که در آنهـا مطالعه اثر توأم عوامل نیز حائز اهمیـت اسـت، وجـود دارند که از جمله می‌توان بـه فـاکتور کامـل ۲k اشـاره نمود. در این روش، k فاکتور تثبیت شده، هـر یـک در دو سطح به صورت کاملاً تصادفی مقـدار مـی‌گیرنـد و با توجه بـه کـم بـودن تعـداد سـطوح مـورد بررسـی، کمترین تعداد آزمایش مورد نیاز است. البته با توجه بـه اینکه هر عامل فقط در دو سطح مقدار مـی‌گیـرد، بایـد تأثیر هر یک از ایـن پارامترهـا در بـازه مـورد بررسـی خطی فـرض شـود[۸]. در ایـن تحلیـل تـأثیر ٤ متغیـر مستقل (دما، زمـان، نـسبت اسـتوکیومتری سیلیـسیم و دانسیته بریکت‌ها) مورد بررسی قرار گرفته اسـت. هـر یک از این متغیرهـا در دو سـطح بـالا و پـایین مقـدار می‌گیرند. جدول (۲) این مقادیر را نـشان مـی‌دهـد. در تحلیل داده‌های تجربی از طراحی کامل پارامترها Full Factorial Design) اسـتفاده شـده اسـت [9]. چنـین تحلیلی اطلاعات به‌دست آمده از آزمایشات تجربـی را افزایش داده و میزان تأثیر هریک از متغیرهای مستقل و برهم‌کنش آنها را به‌صورت کمی بیان می‌کند.

جدول ۲ متغیرهای مستقل مورد استفاده در طراحی آزمایش‌ها

متغیرهای مستقل	علامت اختصاری	سطح پایین	سطح بالا
دما (°C)	A	۱۱۵۰	۱۲۰۰
کسر استوکیومتری Si	B	۱/۲	۱/٤
زمان (دقیقه)	C	٦۰	۱۲۰
دانسیته بریکت‌ها (gr/cm^3)	D	۱/٦	۱/۹

نحوهٔ انتخاب متغیرهای مستقل به گونه‌ای است کـه تـا حد امکان در بردارنده کلیه شرایط ایجاد شده حین احیا باشد. این شرایط در بررسی‌هـای قبلـی مـورد ارزیـابی قرار گرفته است [۷].

نتایج به‌دست آمده از طراحی آزمایش‌ها

نتایج به دست آمـده براسـاس روش اسـتفاده شـده در طراحی آزمایش‌ها در جداول (۳، ٤ و۵) نشان داده شده است. در جدول (۳) مقـادیر متغیرهـای مـستقل بـرای هریک از آزمایش‌ها آورده شده است. دانسیته بریکت‌ها در این جدول به صورت میانگین دانسیته بریکـت‌هـای ورودی به مرحله احیا ارائه شده است.

جدول ۳ مقدار متغیرهای مستقل در هریک از آزمایش‌ها

شماره	متغیرهای مستقل			
آزمایش‌ها	D	C	B	A
۱	۱/٦۱	٦۰	۱/۲	۱۱۵۰
۲	۱/۸۸	٦۰	۱/۲	۱۱۵۰
۳	۱/٦۲	۱۲۰	۱/۲	۱۱۵۰
٤	۱/۸۷	۱۲۰	۱/۲	۱۱۵۰
۵	۱/٦۱	٦۰	۱/٤	۱۱۵۰
٦	۱/۸۷	٦۰	۱/٤	۱۱۵۰
۷	۱/٦۰	۱۲۰	۱/٤	۱۱۵۰
۸	۱/۸۵	۱۲۰	۱/٤	۱۱۵۰
۹	۱/٦۵	٦۰	۱/۲	۱۲۰۰
۱۰	۱/۸۸	٦۰	۱/۲	۱۲۰۰
۱۱	۱/٦۱	۱۲۰	۱/۲	۱۲۰۰
۱۲	۱/۸۹	۱۲۰	۱/۲	۱۲۰۰
۱۳	۱/٦۳	٦۰	۱/٤	۱۲۰۰
۱٤	۱/۸۷	٦۰	۱/٤	۱۲۰۰
۱۵	۱/٦٦	۱۲۰	۱/٤	۱۲۰۰
۱٦	۱/۸۱	۱۲۰	۱/٤	۱۲۰۰

مقدار میانگین متغیرهای وابسته شـامل رانـدمان احیا و راندمان سیلیسیم برای هـر یـک از آزمـایش‌هـا محاسـبه و در جـدول (٤) آورده شـده اسـت. بـرای محاسبه این مقادیر از روابـط (۲) و (۳) اسـتفاده شـده است.

جدول ٤ میانگین متغیرهای وابسته برای هریک از آزمایش‌ها

شماره آزمایش‌ها	متغیرهای وابسته: راندمان سیلیسیم٪	متغیرهای وابسته: راندمان احیا٪
١	٥٩/٢٣	٧٠/٨٦
٢	٦٢/١٦	٧٤/٣٦
٣	٦١/٧٤	٧٣/٨٦
٤	٦٤/٦٦	٧٧/٣٦
٥	٥٢/٩٩	٧٢/٢٨
٦	٥٥/٥٤	٧٥/٧٨
٧	٥٥/١٩	٧٥/٢٨
٨	٥٧/٧٦	٧٨/٧٨
٩	٦٦/٣٣	٧٩/٣٦
١٠	٦٩/٢٦	٨٢/٨٦
١١	٦٨/٨٤	٨٢/٣٦
١٢	٧١/٧٧	٨٥/٨٦
١٣	٥٩/٢٣	٨٠/٧٨
١٤	٦١/٨٠	٨٤/٢٨
١٥	٦١/٤٢	٨٣/٧٨
١٦	٦٣/٩٩	٨٧/٢٨

برای تعیین درجه تأثیرگذاری متغیرهای مستقل و برهم‌کنش آن‌ها بر متغیرهای وابسته از پارامتر تفاضل مجموع استفاده شده است [10].

$$\text{تفاضل مجموع (Contrast-Sum)} = \sum y_{+} - \sum y_{-} \quad (٤)$$

که در آن y مقدار متغیر وابسته برای حالتی است که متغیر مستقل مورد بررسی در سطح بالا (+) و پایین (-) مقدار می‌گیرد. قدر مطلق مقدار تفاضل مجموع بیانگر میزان تأثیرگذاری متغیرهای مستقل یا برهم‌کنش آن‌ها بر متغیرهای وابسته بوده و علامت آن بیانگر نحوه تغییر متغیر وابسته با تغییر متغیر مستقل است. به منظور اجتناب از خطاهای محاسباتی از نرم افزار Matlab استفاده شده است. مقادیر تفاضل مجموع محاسبه شده برای هریک از متغیرهای مستقل و برهم‌کنش آن‌ها در جدول (٥) نشان داده شده است.

جدول ٥ مقدار تفاضل مجموع برای هریک از متغیرهای مستقل و بر هم کنش آن‌ها

متغیرهای وابسته و برهم‌کنش آن‌ها	مقدار پارامتر تفاضل مجموع: راندمان احیا %	مقدار پارامتر تفاضل مجموع: راندمان سیلیسیم %
A	٨/٥٠	٦/٦٧
B	١/٤٢	-٧/٠١
C	٣/٠١	٢/٣٦
D	٣/٥٠	٢/٧٤
AB	٠	-٠/٤٤
AC	٠/٠١	٠
AD	٠	٠
BC	٠/٠٣	-٠/١٥
BD	٠	-٠/١٩
CD	٠	٠
ABC	٠/٠٢	٠
ABD	٠	٠/٠١
ACD	٠	٠
BDC	٠/٠١	٠/٠٢
ABCD	٠/٠١	٠

بحث

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که دما مؤثرترین عامل بر راندمان احیا بوده و با افزایش آن راندمان احیا افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه انتقال حرارت درون بریکت‌ها می‌تواند نرخ واکنش احیا را تحت تأثیر قرار دهد، افزایش دما باعث افزایش انتقال حرارت و بنابراین افزایش راندمان احیا می‌شود. افزون بر این، آنتالپی واکنش احیا (رابطه ١) از رابطه زیر به دست می‌آید [3].

$$\Delta H = 115600 - 5.1T \quad (kJ) \quad (٥)$$

آنتالپی واکنش احیا در محدوده دمایی عملیاتی (١٢٠٠-١١٥٠ درجه سانتی‌گراد) مثبت بوده و با

افزایش دما تولید منیزیم افزایش می‌یابد. دانسیته بریکت‌ها دومین عامل مؤثر بر راندمان احیا بوده و با افزایش آن راندمان احیا افزایش می‌یابد. به عنوان مثال مقدار ضریب هدایت حرارتی مخلوط تشکیل دهنده بریکت (دولومی، فروسیلیس و فلورید کلسیم) برای نسبت استوکیومتری Si معادل۱/۲ و هوا در محدوده دمائی ۱۲۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در جدول (٦) آورده شده است [3,11].

جدول ٦ مقدار ضریب هدایت حرارتی هوا و مخلوط تشکیل دهنده بریکت

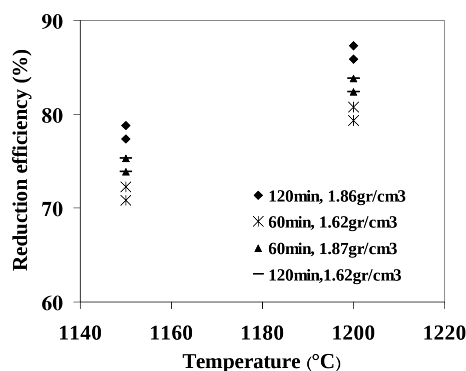
ترکیب شیمیایی	K (W.m^{-1}.^{0}C)
مخلوط تشکیل دهنده بریکت	۰/۱۳-۰/۱٦
هوای موجود در تخلخل بسته بریکت	۰/۰٦۲۵-۰/۰۷۵۹

در مقادیر بالای دانسیته (حدود 1/9 gr/cm^3) به علت فشردگی بیشتر بریکت‌ها، حباب‌های هوای موجود در بریکت‌ها کاهش یافته و با توجه به اینکه هدایت حرارتی مخلوط تشکیل دهنده بریکت بیشتر از ضریب هدایت حرارتی حباب‌هایی هوا است، در این حالت انتقال حرارت افزایش یافته و راندمان احیا افزایش می‌یابد. البته باید توجه داشت که افزایش بیش از حد دانسیته نیز به علت ممانعت از خروج محصولات گازی واکنش احیا، منجر به کاهش راندمان احیا شده و در حقیقت دانسیته دارای یک مقدار بهینه است. زمان و نسبت استوکیومتری فروسیلیس به ترتیب در درجه بعدی اهمیت قرار دارند. نکته قابل توجه در این حالت تأثیر ناچیز افزایش کسر Si از ۱/۲ به ۱/٤ بر افزایش راندمان احیا است.

راندمان سیلیسیم در درجه اول متأثر از نسبت استوکیومتری فروسیلیس مورد استفاده در ساخت بریکت‌ها بوده و با افزایش این نسبت از ۱/۲ به ۱/٤ راندمان سیلیس به شدت کاهش می‌یابد. علت آن افزایش مقدار سیلیسیومی است که در احیا شرکت نمی‌کند. متغیرهای دما، دانسیته و مدت زمان احیا به ترتیب در درجه بعدی اهمیت بر راندمان سیلیسیم قرار دارند. عنوان شده است که در زمان بینهایت راندمان سیلیسیم به صددرصد خواهد رسید [6].

تأثیر برهم‌کنش متغیرهای مستقل بر راندمان احیا در تمامی موارد برابر صفر است. این در حالی است که در مورد راندمان سیلیسیم برهم‌کنش برخی از متغیرهای مستقل مخالف صفر بوده و برهم‌کنش دما و زمان بر راندمان سیلیسیم بیشترین مقدار را دارد.

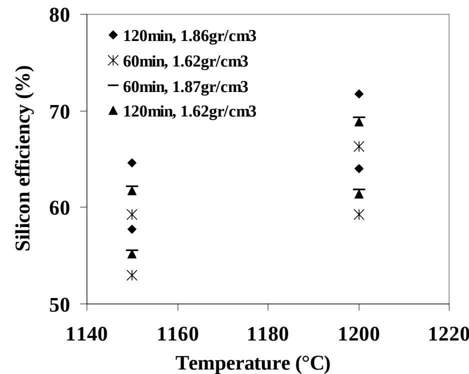
در شکل‌های (۲ و ۳) مقادیر میانگین راندمان احیا و راندمان سیلیسیم در هر یک از مراحل احیا به صورت تابعی از دما نشان داده شده است. این شکل‌ها به نحوی بیان کننده کلیه نتایج به دست آمده از مراحل احیا هستند.



شکل ۲ تغییرات راندمان احیا بر حسب دما در زمان و دانسیته ثابت

شکل (۲) نشان می‌دهد که راندمان احیا در دمای ثابت برای حالتی که چگالی بریکت‌ها در سطح بالا (۱/۸۷gr/cm^3) و زمان واکنش در سطح پایین (٦۰ دقیقه) قرار دارد، تقریباً برابر حالتی است که زمان در سطح بالا (۱۲۰ دقیقه) و چگالی در سطح پایین (۱/٦۲gr/cm^3) قرار دارد. بنابراین می‌توان با افزایش دانسیته در محدوده مورد بررسی، مدت زمان فرآیند را کاهش داد که در این حالت هزینه‌های مربوط به

طولانی بودن فرآیند نظیر اکسیداسیون ریتورت به مقدار بسیار زیادی کاهش می‌یابد.



شکل ۳ تغییرات راندمان سیلیسیم بر حسب دما در زمان و دانسیته ثابت

شکل (۳) ارتباطی مشابه بین دانسیته و مدت زمان احیا را برای راندمان سیلیسیم نشان می‌دهد؛ بدین معنی که در هر دمای کاری استفاده از بریکت‌هایی با دانسیته بیشتر باعث کاهش زمان عملیات می‌گردد.

بیان مدل استفاده شده بر مبنای نتایج به‌دست آمده از طراحی داده‌ها

بر اساس روش استفاده شده در طراحی آزمایش‌ها، ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته را می‌توان با رابطه‌ای به صورت زیر بیان نمود [9]:

$$\hat{y} = \bar{y} + \left(\frac{\Delta_A}{2}\right)(\pm 1) + \left(\frac{\Delta_B}{2}\right)(\pm 1) + \left(\frac{\Delta_C}{2}\right)(\pm 1) + \left(\frac{\Delta_D}{2}\right)(\pm 1) + \left(\frac{\Delta_{AB}}{2}\right)(\pm 1) + \left(\frac{\Delta_{BC}}{2}\right)(\pm 1) + \left(\frac{\Delta_{BD}}{2}\right)(\pm 1) \quad (٦)$$

که در آن $\hat{y}$ مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل برای پارامترهای وابسته راندمان سیلیسیم و راندمان احیا، Δ_i مقدار پارامتر تفاضل مجموع به دست آمده برای هر یک از متغیرهای وابسته و Δ_{ij} مقدار پارامتر تفاضل مجموع به دست آمده برای بر هم کنش دو پارامتر مستقل i و j است. در رابطه (٦) مقدار ۱- برای حالتی است که متغیرهای مستقل (A، B، C و D) و بر هم کنش مقدار آنها یعنی (AB، BC، BD) در سطح پایین مقدار گرفته‌اند و مقدار ۱+ برای حالتی است که هر یک از این متغیرها در سطح بالا قرار دارند. برای حالت‌هایی که متغیرهای مستقل و بر هم کنش آنها مقادیری بین سطح بالا و سطح پایین (بین ۱- و ۱+) دارند، می‌بایست این مقادیر به مقدار واقعی (یا برعکس) تبدیل شوند. محاسبات لازم برای این کار به وسیله نرم‌افزارهایی مانند DOE target، Edge و RS/Discover انجام می‌شود [9].

براساس نتایج به دست آمده، روابط زیر برای محاسبه راندمان احیا (رابطه ۷) و راندمان سیلیسیم (رابطه ۸) ارائه شده است.

$$\text{Red}_{\text{effciency}}(\%) = 79.07 + 4.25(\pm 1)_A + 0.71(\pm 1)_B + 1.51(\pm 1)_C + 1.75(\pm 1)_D \quad (٧)$$

و

$$\text{Silicon}_{\text{efficiency}}(\%) = 61.99 + 3.33(\pm 1)_A - 3.51(\pm 1)_B + 1.18(\pm 1)_C + 1.37(\pm 1)_D - 0.22(\pm 1)_{AB} - 0.0075(\pm 1)_{BC} - 0.0095(\pm 1)_{BD} \quad (٨)$$

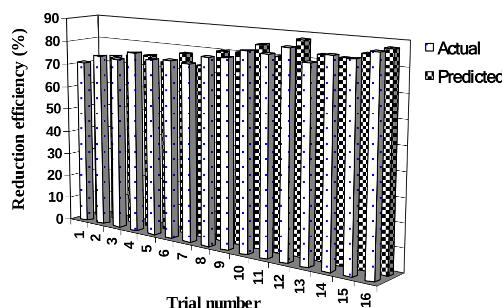
روش‌های متعددی برای قضاوت در مورد معنی‌دار بودن میزان تأثیرگذاری هریک از عوامل و بر هم‌کنش آنها وجود دارند که از آن جمله می‌توان به مقایسه خطای معیار عوامل و مقادیر تفاضل مجموع اشاره نمود. اگر در فاکتور کامل ۲k، n تکرار وجود داشته باشد و yi1، yi2، ... و yin مشاهدات مربوط به i امین اجرا باشد، آنگاه مقدار میانگین مربع خطا (MSError) از رابطه (۹) به دست می‌آید[۸].

$$MS_{Error} = \frac{1}{2^k(n-1)} \sum_{i=1}^{2^k} \sum_{j=1}^{n} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (٩)$$

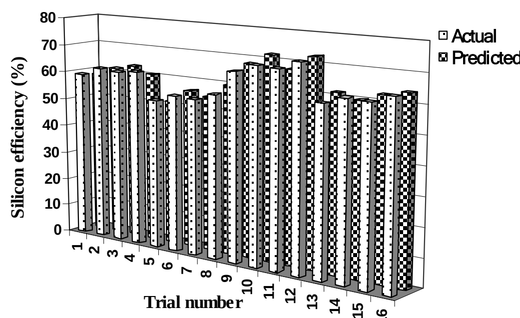
خطای معیار تأثیر عوامل را می‌توان از رابطه (۱۰) محاسبه نمود[۷].

$$SE = \sqrt{\frac{1}{n2^{(k-1)}} MS_{Error}} \quad (١٠)$$

براساس محاسبات انجام گرفته، مقدار MS Error برای راندمان احیا و راندمان سیلیسیم به ترتیب ۰/۵۳٦ و ۰/٤٥۱ محاسبه شده و مقدار SE مربوط به تأثیر عوامل بر راندمان احیا و راندمان سیلیسیم به ترتیب برابر با ۰/۲۱ و ۰/۱۹ به دست آمده است. بنابراین در برآورد مقادیر پارامتر تفاضل مجموع محاسبه شده برای راندمان احیا و راندمان سیلیسیم (جدول ۵)، به ترتیب دو حد خطای معیار برابر با ۰/٤۲± و ۰/۳۸± بوده و مقادیر محاسبه شده در بازه اطمینان تقریبی ۹۵ درصد قرار دارند. به منظور تأیید مدل استفاده شده، آزمایش‌های متفاوتی در مقادیر مختلف متغیرهای مستقل در بازه مورد بررسی انجام شده و نتایج به‌دست آمده با مقادیر محاسبه شده توسط مدل مقایسه شده است. شکل‌های (٤ و٥) مقایسه بین این مقادیر را نشان می‌دهد.



شکل ٤ مقایسه راندمان احیا بین مقادیر به دست آمده از مدل و آزمایش



شکل ٥ مقایسه راندمان سیلیسیم بین مقادیر به دست آمده از مدل و آزمایش

نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته نتایج زیر به دست آمده‌اند:

۱- پارامترهای عملیاتی دما، دانسیته بریکت‌ها، مدت زمان واکنش احیا و نسبت استوکیومتری سیلیسیم استفاده شده در ساخت بریکت‌ها، به ترتیب، مؤثرترین عوامل بر راندمان احیا بوده و با افزایش کلیه این پارامترها در محدوده مورد آزمایش راندمان احیا افزایش می‌یابد.

۲- در مورد راندمان سیلیسیم، پارامترهای مؤثر به ترتیب شامل نسبت استوکیومتری استفاده شده در ساخت بریکت‌ها، دما، دانسیته بریکت‌ها و زمان بوده و در این میان مقدار راندمان سیلیسیم با نسبت استوکیومتری سیلیسیم رابطه عکس دارد و با افزایش سایر پارامترهای عملیاتی افزایش می‌یابد.

۳- تأثیر برهم‌کنش متغیرهای مستقل بر راندمان احیا و راندمان سیلیسیم تقریباً ناچیز و یا، برابر با صفر بوده است.

٤- بر اساس آزمایش‌های انجام شده در مرحله مدل‌سازی و آزمایش‌های صورت گرفته به منظور بررسی صحت مدل‌های استفاده شده، شرایط بهینه احیا به صورت دمای ۱۱۷۵ درجه‌سانتی‌گراد، بریکت‌هایی با دانسیته ۱/۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب حاوی ۱/۲ مقدار استوکیومتری فروسیلیس و ۳/۵ درصد وزنی فلورید کلسیم در خلأ عملیاتی ۰/۱ میلی بار تعیین گردیده است. البته زمان بهینه زمانی است که راندمان احیا به بازه ۸۲ تا ۸۵ درصد رسیده باشد. این زمان تابع میزان شارژ ورودی بوده و باید برای هر فرآیند به طور مجزا تعیین گردد.

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در این تحقیق امکان تولید منیزیم از منابع داخل کشور فراهم گردیده است. تنها نکته قابل توجه این است که با

توجه به تغییر میزان شـارژ ورودی در ریتـورت مـورد استفاده در مقیاس صنعتی (به دلیـل ابعـاد بزرگتـر آن)، بایستی در انتخاب زمان احیا دقت شود و بـه گونـه‌ای باشد که راندمان احیا به بازه ۸۲ تا ۸۵ درصد برسد.

مراجع

1. Stanley R. W., Berube M., Celik C., Ooosaka Y., Pearcy J., and Avedesian M., "The Magnola Process for Magnesium Production", Proceedings of the International Magnesium Association 54: Magnesium Trends, Toronto Canada, pp. 58–65, (1997).
2. Mordike BL., and Ebert T., "Magnesium Properties–Application–Potential", Mater Sci Eng A, 302, pp. 37–45, (2001).
3. Alfred Yu., Henry Hu., and Naiyi Li., "Mathematical Modeling of Magnesium Reduction in a Novel Vertical Pidgeon Process", Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering Mater. Sci. Eng. 10, pp. 413–423, (2002).
4. Ramakrishnan S., and Koltun P., "Global Warming Impact of the Magnesium Produced in China using the Pidgeon Process" , Resources, Conservation and Recycling, Vol 42, pp. 49–64, (2004).
5. Morsi I. M. El., Barawy K. A., Morsi M. B., and Abdel-Gawad S. R., "Silicothermic Reduction of Dolomite Ore Under Inert Atmosphere", Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 41, No. 1, pp. 15-28, (2002).
6. Emley E. F., "Principles of Magnesium Technology", 1st ed. Pergamon Press Ltd., Oxford, pp.27-44, (1966).

۷. غلامرضا خیاطی، ابوالقاسم عطائی، سعید حشمتی منش و سعید شیبانی، " ارزیابی آماری پارامترهای مـوثر بـر خلـوص منیـزیم بـه روش احیای سیلیکوترمی تحت خلاء"، دهمین کنگره‌ی سالانه‌ی انجمن مهندسین متالورژی،(۱۳۸٦).

۸. مونت گمری، داگلاس سی؛ ترجمه غلامحسین شاهکار؛"طراحی و تحلیل آزمایش‌ها"؛ مرکـز نـشر دانـشگاهی تهـران، صـفحه ۳۳٦-۳٤۰، چاپ اول، (۱۳۸۰).

9. Schmit S. R., and Launsby R. G., "Understanding Industrial Designed Experiments", Fourth Edition, Colorado Springs, pp. 4.22-4.42, (1999).
10. Frank F., Kraft., and Chad, Powers., "Optimizing Extrusion through Effective Experimentation and Analysis", Aluminum Association and the Aluminum Extruders Council, pp. 43-49, (2002).
11. Gaskell D. R., "An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering", New York: macmillan, pp. 615, (1992).